

19 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

12 Offenlegungsschrift  
10 DE 195 34 327 A 1

21 Aktenzeichen: 195 34 327.1  
22 Anmeldetag: 15. 9. 95  
43 Offenlegungstag: 22. 2. 96

51 Int. Cl.<sup>6</sup>:  
B 41 M 5/00  
D 21 H 19/38  
D 21 H 19/58  
D 21 H 21/10  
D 21 H 17/37  
D 21 H 17/35  
D 21 H 17/24  
C 09 D 17/00  
C 09 D 201/02

// C09C 1/00, C09D 125/10, 125/14, 131/04, 129/04, 105/00, 101/26, 105/04, 189/00, 7/02, B01F 17/52, 17/18, C09D 7/14  
Mit Einverständnis des Anmelders offengelegte Anmeldung gemäß § 31 Abs. 2 Ziffer 1 PatG

71 Anmelder:

MD Papier GmbH, 85221 Dachau, DE

74 Vertreter:

Splanemann Reitzner Baronetzky, 80331 München

72 Erfinder:

Koch, Hans-Günther, 85221 Dachau, DE; Halbwirth,  
Walter, 85221 Dachau, DE

Rechercheantrag gem. § 43 Abs. 1 Satz 1 PatG ist gestellt

54 Streichfarbe für Tintenstrahlpapier

57 Es wird eine kationisch eingestellte Streichfarbe für Tintenstrahlpapier beschrieben, die in wässriger Dispersion mindestens ein anorganisches Pigment, mindestens ein Bindemittel und gegebenenfalls mindestens ein Dispergiermittel enthält und die durch die Kombination folgender Merkmale gekennzeichnet ist:

a) der Feststoffgehalt der Streichfarbe beträgt etwa 20 bis 70 Gew.-%, ihre Viskosität etwa 100 bis 4000 mPa·s und ihr pH-Wert etwa 5 bis 12;

b) das anorganische oder organische Pigment oder Pigmentgemisch hat

b1) eine kationische Grenzflächenladung (Zetapotential) von etwa +1 bis +70 mV;

b2) seine mittlere Teilchengröße beträgt etwa 0,1 bis 6 µm;

b3) seine spezifische Oberfläche (gemessen nach der BET-Methode an einem wasserfreien Pulver) beträgt etwa 7 bis 600 m<sup>2</sup>/g;

b4) der Porendurchmesser liegt zwischen etwa 0,7 und 13 nm und das Porenvolumen zwischen etwa 0,1 und 0,9 ml/g;

c) die Streichfarbe enthält ein Gemisch aus einem kationischen und/oder kationisierten Bindemittel und/oder einem nichtionogenen Bindemittel in einer Menge von etwa 10 bis 30 Gew.-%, bezogen auf das Pigment;

d) die Streichfarbe enthält weitere kationische bzw. kationisierte Additive mit einem Substitutionsgrad von etwa 0,02 bis 0,2 und einer Viskosität von etwa 200 bis 500 mPa·s (1%ige Lösung), oder Vernetzer.

E 195 34 327 A 1

## Beschreibung

Die Erfindung betrifft eine Streichfarbe für Tintenstrahlpapiere, ein Verfahren zur Herstellung der Streichfarbe sowie ein mit dieser Streichfarbe beschichtetes Tintenstrahlpapier.

5 Beim Tintenstrahlverfahren (ink jet printing) werden Tröpfchen einer Aufzeichnungsflüssigkeit (Tinte) auf den Aufzeichnungsträger, meist Papier, aufgebracht.

Die gebräuchlichen Tinten sind zum überwiegenden Teil wäßrige Lösungen, die mit funktionellen Zusatzstoffen versetzt werden. Als Farbstoffe werden vorwiegend Azofarbstoffe verwendet, deren Wasserlöslichkeit durch den Einbau hydrophiler Seitenketten spezifisch eingestellt werden kann.

10 An Inkjet-Tinten werden hohe Anforderungen gestellt: Die Formulierungen dürfen weder abrasiv noch korrosiv wirken. Die erzeugten Druckpunkte sollen lichtecht, chemikalienbeständig und möglichst wasserfest sein. Das am häufigsten verwendete angewendete Drop-on-Demand-Verfahren beruht auf dem Prinzip, durch Volumenvergrößerung im Tintenreservoir mit Hilfe von Schallwellen oder überwiegend durch Erzeugung von Gasblasen, Tintentröpfchen am Düsenaustritt zu bilden und mit sehr hoher Geschwindigkeit auf den Aufzeichnungsträger zu schleudern. An diesen werden insbesondere folgende Anforderungen gestellt:

1. kontrollierte Tintenan- und -aufnahme zur Ausbildung kreisförmiger Tintenpunkte mit glatten Umfangslinien;
2. hohe Absorptionsgeschwindigkeit gegenüber dem Tintentröpfchen mit gutem chromatographischem Trenneffekt von Tinte und Wasser;
- 20 3. geringe Eindringtiefe der Farbstoffe zur Ausbildung einer hohen optischen Dichte und geringem Durchscheinen bzw. Durchschlagen der Tintenpunkte;
4. hohe Affinität zwischen Farbe und Druckträger;
5. farbtreue Wiedergabe aller verwendeten Farbstoffe;
- 25 6. hoher Weißgrad, um einen guten Kontrast zu den Bildpunkten zu bewirken;
7. hohe Beständigkeit gegenüber Vergilbung und Verblassung der Farben;
8. hohe Beständigkeit gegenüber wäßrigen oder alkoholischen Lösungen.

Diese Anforderungen können nur zum Teil mit einem an der Oberfläche geleimten "Normalpapier" erfüllt werden, weshalb man bereits spezielle Tintenstrahl Druckpapiere entwickelt hat. Diese bestehen aus einem Rohpapierträger, auf dem eine Oberflächenleimungsschicht beidseitig aufgetragen ist. In anderen Fällen wird auf die Oberseite eine pigmentierte Streichfarbe aufgebracht, um die feinen Rasterpunkte deutlicher abbilden zu können.

Die Pigmentschicht enthält hoch adsorptive Pigmente, wobei fast ausschließlich gefällte oder pyrogene Kieselsäuren und Silicate mit spezifischen Oberflächen von etwa 50 bis 700 m<sup>2</sup>/g verwendet werden, die eine schnelle Tintenabsorption bewirken sollen. Diese Kieselsäuren und Silicate mit den hohen spezifischen Oberflächen weisen jedoch folgende Nachteile auf:

- hoher Bindemittelbedarf;
- 40 — niedriger Feststoffgehalt nach Dispergierung und damit geringere Verarbeitungsgeschwindigkeiten an Streichmaschinen bei gleichzeitig hohem Trocknungsenergiebedarf;
- wegen geringer farbfixierender Wirkung der anionischen Rezepte ist ein Zusatz teurerer Hilfsmittel in z. T. erheblichen Mengen nötig;
- hoher Preis (ca. 20—40fach höher als normale Streichpigmente) aufgrund aufwendiger synthetischer Herstellungsverfahren;
- 45 — bei der Streichfarbenherstellung schwierige Handhabung wegen intensiver Staubneigung.

Durch die notwendigen, hohen Bindemittelmengen wird ein Teil der großen spezifischen Pigmentoberfläche blockiert, wodurch die Kosten der Formulierung nochmals erhöht werden.

50 Als Bindemittel in den pigmentierten Streichfarben werden üblicherweise Polyvinylalkohole eingesetzt. Ein hoher Bindemittelanteil ist nicht nur zur Einbindung der feinsten Pigmentteilchen nötig, sondern auch um eine Diffusion der Tinte innerhalb des Pigmentstrichs zu begrenzen. Dadurch wird aber zusätzlich zur Reduzierung der wirksamen Pigmentoberfläche die Viskosität der Streichfarbe stark erhöht. Durch den Zusatz kationischer monomerer oder polymerer Substanzen, wie z. B. Polyethylenimin oder Poly(Diallyldimethylammoniumchlorid) (Polydadmec) in einer Menge von etwa 0,5 bis 10% wird die Fixierung und Erstarrung der Tinte unterstützt und auch die Farbdichte positiv beeinflusst.

Zum einschlägigen Stand der Technik sei insbesondere auf folgende Druckschriften hingewiesen:

Aus der DE-A-41 16 595 ist ein Aufzeichnungsmaterial für das Tintenstrahlverfahren, bestehend aus einem Träger und einer darauf angeordneten, ein wasserlösliches Bindemittel und Pigmente enthaltenden Tintenaufnahmeschicht bekannt. Die Tintenaufnahmeschicht enthält als Bindemittel einen Polyvinylalkohol, ein keine vernetzende Gruppen enthaltendes kationisches Polymer und eine amorphe Kieselsäure mit einer spezifischen Oberfläche von 200 bis 400 m<sup>2</sup>/g und einer Teilchengröße von 2 bis 12 µm. Die amorphe Kieselsäure hat eine anionische Grenzflächenladung und erfordert aufgrund der hohen spezifischen Oberflächen den Einsatz hoher Bindemittelanteile. Bei Verringerung des Bindemittelanteils haftet das Pigment nicht mehr auf der Papieroberfläche. Außerdem können nur Streichmaschinengeschwindigkeiten von etwa 100 m/min erreicht werden.

65 Aus der DE-B-34 33 528 ist ein Aufzeichnungsmaterial für den Tintenstrahl Druck bekannt, auf dessen Träger zumindest im Oberflächenbereich ein wasserlösliches Salz eines Metalls mit einer Ionenwertigkeit von 2 bis 4

und ein kationisches organisches Material, ausgewählt aus Alkylaminsalzen, quaternären Ammoniumsalzen, Polyaminen und basischen Latices aus der Gruppe der Polyaminlatices und Alkylammoniumlatices, aufgebracht ist. Der Oberflächenbereich des Trägers enthält außerdem ein Bindemittel und ein Pigment, insbesondere Calciumcarbonat, Magnesiumcarbonat, Bariumsulfat und Titanweiß. Als zusätzliches Pigment wird in der Streichfarbe Siliciumdioxidpulver verwendet. Über die Eigenschaften des Pigmentgemisches sind keine Angaben gemacht. Ferner werden die Salze der mehrwertigen Metalle erst nach dem Aufbringen und Trocknen der pigmentierten Streichfarbe aufgebracht.

Aus der EP-A-0 379 964 ist ein Aufzeichnungsblatt für Tintenstrahlschreiber bekannt, bei dem eine tintenaufnehmende Schicht, die ein Gemisch aus einem ultrafeinen Siliciumdioxid und einem kationischen Harz enthält, auf einem Träger aufgetragen ist. Die Streichfarbe hat einen verhältnismäßig niedrigen Feststoffgehalt um etwa 8 bis 16%, da zur Einbindung der amorphen Kieselsäure ein hoher Anteil an Bindemittel (Polyvinylalkohol) verwendet werden muß, welches die Viskosität erhöht und gleichzeitig die spezifische Oberfläche herabsetzt. Die amorphe Kieselsäure wird im allgemeinen nach einem komplizierten Verfahren hergestellt und ist deshalb verhältnismäßig teuer.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, eine Streichfarbe für Tintenstrahlpapier zur Verfügung zu stellen, die trotz einer hoher Pigmentkonzentration eine verhältnismäßige niedrige Viskosität hat, so daß ein gut deckender Strich verfahrenstechnisch problemlos aufgebracht werden kann. In einem solchen Strich sollen ferner die Tintenstrahltröpfchen schnell und bei geringer Eindringtiefe absorbiert bzw. eine gute chromatographische Trennung von Farbstoff und Wasser gewährleistet werden, so daß nach einer kurzen Trocknungszeit kreisförmige Tintenpunkte mit hoher Dichte und glatten Umfangslinien erhalten werden. Der Strich soll ferner einen hohen Weißgrad aufweisen, um einen guten Kontrast zu den Tintenpunkten zu bilden. Außerdem soll er gegen Vergilbung und Verblässung der Farben wirken und gegen wäßrige und alkoholische Medien beständig sein.

Mit Hilfe einer solchen Streichfarbe sollen gestrichene Papiere erhalten werden, die in der Strichschicht

- eine hohe Mikrokapillarität mit definierten Porenradien aufweisen und dadurch einen guten Chromatographieeffekt bei hoher Absorptionsfähigkeit ergeben;
- eine kationische Grenzflächenladung besitzen, welche eine hohe Adsorptionsfähigkeit bei gleichzeitiger Fixierung der anionischen Farbstoffe bewirkt;
- eine Reduzierung der Löslichkeit der Tinte bewirken.

Diese Anforderungen werden erfüllt durch den Einsatz von bestimmten Pigmenten und Pigmentgemischen bei niedrigen Bindemittelanteilen, hohen Feststoffgehalten und einer kationischen Einstellung der gesamten Streichfarbe.

Gegenstand der Erfindung ist somit eine kationisch eingestellte Streichfarbe für Tintenstrahlpapier, die mindestens ein Pigment, mindestens ein Bindemittel und ein kationisches Dispergiermittelsystem enthält. Diese Streichfarbe ist durch die Kombination folgender Merkmale gekennzeichnet:

- a) der Feststoffgehalt der Streichfarbe beträgt etwa 20 bis 70 Gew.-%, ihre Viskosität etwa 100 bis 4000 mPa·s und ihr pH-Wert etwa 5 bis 12;
- b) das anorganische oder organische Pigment oder Pigmentgemisch hat
  - b1) eine kationische Grenzflächenladung (Zetapotential von etwa +1 bis +70 mV;
  - b2) seine mittlere Teilchengröße beträgt etwa 0,1 bis 6 µm;
  - b3) seine spezifische Oberfläche (gemessen nach der BET-Methode an einem wasserfreien Pulver) beträgt etwa 7 bis 600 m<sup>2</sup>/g;
  - b4) der Porendurchmesser liegt zwischen etwa 0,7 und 13 nm und das Porenvolumen zwischen etwa 0,1 und 0,9 ml/g;
- c) die Streichfarbe enthält ein Gemisch aus einem kationischen und/oder kationisierten Bindemittel und/oder einem nichtionogenen Bindemittel in einer Menge von etwa 10 bis 30 Gew.-%, bezogen auf das Pigment;
- d) die Streichfarbe enthält weitere kationische bzw. kationisierte Additive, mit einem Substitutionsgrad von etwa 0,02 bis 0,2 und einer Viskosität von etwa 200 bis 500-mPa·s (1%ige Lösung), oder Vernetzer.

Als kationische bzw. kationisierte Additive können z. B. Stärke oder Galaktomannane verwendet werden. Der Substitutionsgrad entspricht dem Anteil der an die OH-Gruppen der genannten Substanzen angelagerten quaternären Ammoniumverbindungen.

Es kommt auf die vorstehend angegebene Merkmalskombination an, da die gestellte Aufgabe nur mit einem Teil dieser Merkmale nicht zu lösen ist.

Vorzugsweise enthält die Streichfarbe außerdem mehrwertige anorganische Kationen zur Unterstützung der Dispergierung und zur Lackbildung der Tinten.

Dispergiermittel bzw. Dispergiermittelsysteme, Bindemittel bzw. Bindemittelsysteme und sonstige Additive müssen im Hinblick auf die kationische Ladungsdichte, das Molekulargewicht und die Zugabemengen auf die verwendeten Pigmente bzw. Pigmentgemische abgestimmt werden, um hohe Feststoffgehalte bei niedriger Viskosität zu erreichen, welche wiederum eine qualitative hochwertige Oberfläche (kationische Grenzfläche) der Strichschicht mit Mikroporosität gewährleisten.

Der angegebene Feststoffgehalt umfaßt die Pigmente sowie die weiteren festen Zusätze. Die Viskosität der Streichfarbe wird mit einem Brookfield-Viskosimeter gemessen.

Geschwindigkeitsgefälle von etwa  $61 \text{ s}^{-1}$  und  $122 \text{ s}^{-1}$  aufgebracht.

Der pH-Wert wird entweder an der Pigmentdispersion oder an der fertig hergestellten Streichfarbe mit einer pH-Elektrode bestimmt.

Das Zetapotential wird durch Mikroelektrophorese einer 0,5%igen Pigmentdispersion unter Verwendung eines "Mobility Meter Mark 1" der Firma Paper Chemistry Laboratory bestimmt. Die Mobilitätsmessung erfolgte durch visuelle Beobachtung der Teilchenbewegung mit einem Mikroskop. Die Mobilität kann digital abgelesen werden. Aus der gemessenen Mobilität läßt sich dann das Zetapotential (ZP) berechnen.

Die Bestimmung der mittleren Teilchengröße erfolgt nach dem "Zellcheming"-Merkblatt V-27-2-82 (Sedi-graph-Methode).

Die spezifische Oberfläche wird nach der BET-Methode (Stickstoff-Einpunktmethode nach DIN 66 132) am trockenen Pigmentpulver bestimmt.

Der Porendurchmesser wird mit Hilfe der Quecksilberporosimetrie und das Porenvolumen mittels der Coulter-Counter-Methode bestimmt.

Die erfindungsgemäße Streichfarbe hat vorzugsweise einen Feststoffgehalt von etwa 25 bis 60 Gew.-%, eine Viskosität von etwa 500 bis 4000 mPa·s und einen pH-Wert von etwa 5 bis 9,5.

Bevorzugte Ausgangspigmente für die erfindungsgemäße Streichfarbe sind zum Beispiel gefällte und natürliche Calciumcarbonate, gefällte oder pyrogene Kieselsäure (als Zusatzpigment), Kaolin, calcinierter Kaolin, Talkum, Titandioxid, Zinkoxid, Satinweiß, Aluminiumoxid, Aluminiumhydroxid, Aluminiumhydrosilikat, Magnesiumsilicat bzw. hydrothermal hergestellte Silicate, organische Pigmente, z. B. kondensierte Melamin-Formaldehydharze bzw. deren Gemische.

Durch Kombination dieser Pigmente lassen sich Pigmentgemische mit hohen spezifischen Oberflächen und entsprechender Porosität herstellen.

Vorzugsweise hat das Pigment ein Zetapotential von etwa + 20 bis + 55 mV, eine mittlere Teilchengröße von etwa 0,3 bis 3  $\mu\text{m}$  und eine spezifische Oberfläche von etwa 7 bis 300  $\text{m}^2/\text{g}$ .

Vorzugsweise weisen die Pigmente einen Porendurchmesser von etwa 6 nm und ein Porenvolumen von etwa 0,55 ml/g auf.

Bei der erfindungsgemäßen Herstellung einer kationischen Streichfarbe werden im ersten Schritt die anionischen oder einem kationischen Pigmente mit einem kationischen Dispergiermittel oder kationischen Dispergiermittelsystem bzw. einem Schutzkolloid dispergiert.

Die Dispergiermittelmenge richtet sich nach der Art des Pigments, der spezifischen Oberfläche, der Polarität, der Teilchengröße und -form, dem Feststoffgehalt, dem pH-Wert und danach, ob oder wieviel eines solchen Mittels eventuell vom Pigmenthersteller zugesetzt wurde. Die für die Minimalviskosität erforderliche Menge an Dispergiermittel erhält man durch Auftragen der Viskosität gegen den Dispergiermittelzusatz.

Vorzugsweise enthält die erfindungsgemäße Streichfarbe mindestens ein kationisches und/oder nicht-ionogenes Dispergiermittel, wobei, wenn das Ausgangspigment ein Zetapotential von  $< +1 \text{ mV}$  hat, das kationische Dispergiermittel in einer solchen Menge vorhanden ist, daß das Zetapotential des Pigments in den Bereich von etwa + 1 bis etwa 60 mV angehoben wird. Das kationische Dispergiermittel kann eine monomere oder polymere quaternäre Ammoniumverbindung oder Dicyandiamid sein. Insbesondere kann das kationische Dispergiermittel ein Poly-(Diallyldimethylammoniumchlorid) oder ein Poly-(3,5-Methylenpiperidiniumchlorid) sowie ein kationisierter Polyvinylalkohol (PVA) sein.

Nach einer besonders bevorzugten Ausführungsform enthält die erfindungsgemäße Streichfarbe mindestens ein wasserlösliches Salz oder Polysalz mindestens eines mehrwertigen Metalls aus der Gruppe Mg, Ca, Al, Ti, Cr, Zn und Sn, wobei als Polysalz vorzugsweise Polyaluminiumchlorid verwendet wird. Das Anion des wasserlöslichen Salzes oder Polysalzes ist vorzugsweise aus der Gruppe Chlorid, Sulfat, Nitrat und Acetat ausgewählt.

Überraschenderweise wurde gefunden, daß diese Salze, insbesondere Polyaluminiumchlorid, die kationische Dispergierung mit bestimmten kationischen organischen Dispergiermitteln ganz entscheidend verbessern, vor allem im neutralen bis schwach sauren Bereich, wodurch höhere Feststoffgehalte bei niedriger Viskosität erreichbar sind.

Durch den Zusatz der Salze der mehrwertigen Metalle findet eine verstärkte Ausfällung der meist anionischen Azofarbstoffe der Tinten statt, so daß das Verlaufen dieser Farbstoffe noch weiter eingeschränkt wird. Im Gegensatz zu der DE-B-34 33 528 werden die Salze der mehrwertigen Metalle nicht auf dem bereits getrockneten Strich aufgebracht, sondern sind in der Streichfarbe enthalten. Auf diese Weise entfällt ein zusätzlicher Arbeitsgang.

Als Bindemittel werden bevorzugt synthetische Bindemittel, wie Styrol-Butadien- oder Styrol-Acrylat-Copolymere mit funktionellen kationischen Gruppen und/oder kationische Polyvinylacetate, kationische Polyvinylalkohole bzw. deren Copolymere verwendet.

Ferner kann das Bindemittel aus der Gruppe der abgebauten und nativen Guars, Stärken, Methylcellulosen, Hydroxymethylcellulosen, Carboxymethylcellulosen, Alginate, Proteine und Polyvinylalkohole ausgewählt sein und in kationischer Form vorliegen. Proteine sind besonders für den schwach sauren Bereich geeignet, da sie wegen ihrer amphoteren Natur von vornherein eine kationische Ladung haben.

Die erfindungsgemäße Streichfarbe kann ferner ein Wasserretentionsmittel aus der Gruppe der nichtionogenen bzw. kationischen Galaktomannane, Guar, Polyvinylalkohol, Polyvinylpyrrolidon und Stärken bzw. ein Hydrophobierungsmittel, z. B. hydrophobe Stärke oder ein Leimungsmittel auf Diketenbasis enthalten.

Gegenstand der Erfindung ist weiterhin ein Verfahren zur Herstellung einer Streichfarbe, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man zunächst unter Verwendung eines Dispergiermittels oder Dispergiermittelgemisches (wie es vorstehend definiert ist), eine wäßrige Dispersion des anorganischen Pigments herstellt, wobei man bei Verwendung eines Ausgangspigments mit einem Zetapotential von  $< +1 \text{ mV}$  ein kationisches Dispergiermittel in einer solchen Menge zusetzt, daß das Zetapotential auf + 1 bis + 60 mV angehoben wird, worauf man

das Gemisch aus kationischem und nichtionogenem Bindemittel und gegebenenfalls das wasserlösliche Salz oder Polysalz eines mehrwertigen Metalls (wie es vorstehend definiert ist) zusetzt. Anschließend kann man das Wasserretentionsmittel, das Hydrophobierungsmittel und ein Vernetzungsmittel zusetzen.

Bei der Herstellung der Streichfarbe ist darauf zu achten, daß der pH-Wert nach den eingesetzten Pigmenten eingestellt werden muß. So müssen z. B. Ca-Carbonat- oder satinweißhaltige Streichfarben im alkalischen pH-Bereich hergestellt werden, da diese Pigmente im sauren pH-Bereich löslich sind. Bei Pigmenten wie Kaolin, Aluminiumhydroxid, Talkum, usw. lassen sich auch Streichfarben mit hohem Feststoffgehalt im sauren pH-Bereich mit besonderen Merkmalen herstellen.

Die erfindungsgemäße Streichfarbe wird vorzugsweise dadurch hergestellt, daß man die erfindungsgemäße Pigmentdispersion in einem geeigneten Mischaggregat vorlegt, das für den gewünschten Endfeststoffgehalt der Streichfarbe erforderliche Verdünnungswasser zusetzt und bei hoher Mischintensität das gegebenenfalls in einem separaten Arbeitsgang gelöste natürliche Bindemittel und/oder anschließend das synthetische Bindemittel zusetzt. Nach der Einarbeitung der Bindemittel werden, falls erforderlich, das Verdickungsmittel und das Wasserretentionshilfsmittel und anschließend die übrigen Hilfsmittel, wie Gleitmittel und im Bedarfsfall optische Aufheller und am Schluß das Naßverfestigungsmittel zugesetzt. Die angegebene Reihenfolge hat sich für die Herstellung einer agglomeratfreien, gut verarbeitbaren Streichfarbe als besonders wichtig herausgestellt.

Die erfindungsgemäße Streichfarbe hat eine gute Haftung an der normalerweise negativ geladenen Papierfaser.

Gegenstand der Erfindung ist schließlich ein Tintenstrahlpapier, das dadurch gekennzeichnet ist, daß es mit einer Streichfarbe, wie sie vorstehend definiert ist, beschichtet ist.

Die für das Tintenstrahlverfahren hergestellten Papiere sollten darüber hinaus auch bei anderen Druckverfahren gute Bedruckbarkeit aufweisen, insbesondere im Offsetdruck. Die Beispiele sind daher hauptsächlich auf dieses Druckverfahren abgestimmt.

Die Erfindung ist durch die nachstehenden Beispiele erläutert. Die nachfolgend gemachten Angaben über die Strichrezepte beziehen sich auf 100 Gewichtsteile trockenes Pigment.

#### Beispiel 1

Als Ausgangspigmente wurden die in der nachstehenden Tabelle I angegebenen kationischen und anionischen Trockenpigmente oder kationische Dispersionen (Slurries) verwendet. Die angegebenen Zetapotentiale wurden in 0,5%igen wäßrigen Dispersionen bestimmt.

Tabelle I

5	Pigmentgruppe	Zetapotential (mV)	Teilchengröße		BET-. Oberfl. (m <sup>2</sup> /g)	Poren- volumen (ml/g)	Poren- durch- messer (nm)
			0-2 µm	µm			
			(%)	(mittlere)			
10							
	1. Streichkaolin,						
15	unbehandelt	-23	80		12	0,25	1
	2. CaCO <sub>3</sub> , mit						
	Mahlhilfsmittel (1)	-28	90		8,5	0,15	0,7
20	3. quaternisiertes, gemahlene						
	CaCO <sub>3</sub> , (2)	+32	80		7,5	0,15	0,7
	4. Calciumsilicat-Hydrat (3)	-26		1,0	35	0,85	9
25	5. TiO <sub>2</sub> (mit Si dotiert) (4)	-12		0,3	9,5	-	-
	6. TiO <sub>2</sub> (mit Al dotiert) (5)	+8		0,3	10,5	-	-
	7. Al-Hydroxid 1 (6)	-11		0,5	14	-	-
30	8. Al-Hydroxid 2 (7)	+15		0,1-0,3	120	-	-
	9. Talkum (8)	-19	70		12,5	0,15	0,8
	10. gefällte Kieselsäure	-28		0,1-0,3	300	0,8	13
35	11. pyrogene Kieselsäure	-32		0,05-0,2	600	0,4	2,4
	(1) Streichkaolin der ECC International St. Austell, England						
40	(2) mit Polyacrylat quaternisiert, Handelsprodukt "Hydrocarb" der Firma Omya						
	(3) mit Acrylsäureester quaternisiert, Handelsprodukt Hydrocarb der Firma Omya						
	(4) Handelsprodukt "Circolit" der Firma Cirkel Kalkseinsandsteinwerke, Duisburg						
45	(5) Handelsprodukt Bayertitan der Firma Bayer, Leverkusen						
	(6) Handelsprodukt Bayertitan der Firma Bayer, Leverkusen						
	(7) Versuchsprodukt Martifin der Firma Martinswerk, Bergheim						
	(8) Versuchsprodukt Martifin der Firma Martinswerk, Bergheim						
50	(9) Handelsprodukt "Finntalc" der Firma Finn Minerals, Helsinki						

## Beispiel 2

55 Eine kationische Pigmentdispersion aus den nachstehend angegebenen Komponenten:

	Wasser für 70%ige Dispersion	420 g
	15%ige kationisierte PVA-Lösung als Schutzkolloid	248 g
60	Natürl. Calciumcarbonat (90% < 2 µm) als Pigment (Nr. 2 von Tabelle I)	1500 g
	40%ige Lösung von	17 g
	Poly-(Diallyldimethylammoniumchlorid als Dispergiermittel	

65 wurde wie folgt hergestellt:

Das Calciumcarbonat wurde mit Wasser und der Schutzkolloidlösung versetzt und gründlich vermischt. Danach wurde die Dispergiermittellösung zugesetzt und 30 min dispergiert. Die Pigmentdispersion hatte folgende Eigenschaften:

Feststoffgehalt	69,9%
pH-Wert	7,4
Brookfield-Viskosität:	
Spindel 5, Raumtemp. 50 Upm	3800 mPa · s
Spindel 5, Raumtemp. 100 Upm	3180 mPa · s
Zetapotential	+ 19 mV

5

## Beispiel 3

1500 g Kaolin (Nr. 1 von Tabelle I) wurden mit 693 g Wasser vermischt. Anschließend wurden 18 g einer 15%igen kationisierten Polyvinylalkohollösung zugegeben und mit 20 g einer 40%igen Poly-(Diallyldimethylammoniumchlorid)-Lösung kationisiert.

Die Pigmentdispersion hatte folgende Eigenschaften:

Feststoffgehalt	61,2%
pH-Wert	5,8
Brookfield-Viskosität:	
Spindel 5, Raumtemp. 50 Upm	2850 mPa · s
Spindel 5, Raumtemp. 100 Upm	2100 mPa · s
Zetapotential	+ 38,5 mV

15

20

## Beispiel 4

1125 g Calciumcarbonat (Nr. 2 von Tabelle I) und 375 g Calciumsilicat-Hydrat (Nr. 4 von Tabelle I) wurden mit 1378 g Wasser vermischt. Anschließend wurden 540 g einer 10%igen Polyvinylpyrrolidonlösung zugegeben und mit 18 g einer 40%igen Poly-(Diallyldimethylammoniumchlorid)-Lösung kationisiert.

Die Pigmentdispersion hatte folgende Eigenschaften:

Feststoffgehalt	45,1%
pH-Wert	7,8
Brookfield-Viskosität:	
Spindel 5, Raumtemp. 50 Upm	980 mPa · s
Spindel 5, Raumtemp. 100 Upm	760 mPa · s
Zetapotential	+ 3,0 mV

30

35

## Beispiel 5

303 g pyrogene Kieselsäure (Nr. 11 von Tabelle I) wurden mit 1360 g Wasser vermischt. Dann wurden 6 g einer 40%igen Poly-(Diallyldimethylammoniumchlorid)-Lösung zugegeben und dispergiert. Anschließend wurden 794 g einer kationischen Carbonatslurry (Nr. 3 von Tabelle I) zugegeben.

40

Die Pigmentdispersion hatte folgende Eigenschaften:

Feststoffgehalt	34,7%
pH-Wert	7,9
Brookfield-Viskosität:	
Spindel 5, Raumtemp. 50 Upm	2880 mPa · s
Spindel 5, Raumtemp. 100 Upm	1640 mPa · s
Zetapotential	+ 11,8 mV

45

## Beispiel 6

50

168 g gefällte Kieselsäure (Nr. 10 von Tabelle I) wurden mit 725 g Wasser vermischt. Dann wurden 8 g einer 40%igen Poly-(Diallyldimethylammoniumchlorid)-Lösung zugegeben und dispergiert. Anschließend wurden 977 g einer kationischen Carbonatslurry (Nr. 3 von Tabelle I) zugegeben.

Die Pigmentdispersion hatte folgende Eigenschaften:

55

Feststoffgehalt	45,5%
pH-Wert	7,2
Brookfield-Viskosität:	
Spindel 5, Raumtemp. 50 Upm	5600 mPa · s
Spindel 5, Raumtemp. 100 Upm	3080 mPa · s
Zetapotential	+ 25,9 mV

60

## Beispiel 7

890 g Kaolin (Nr. 1 von Tabelle I) wurden mit 405 g Wasser vermischt, dann 9,6 g einer 15%igen kationisierten Polyvinylalkohollösung zugegeben und mit 10,7 g einer 40%igen Poly-(Diallyldimethylammoniumchlorid)-Lösung

65

Anschließend wurden 500 g einer 20%ig angeschlämmten Aluminiumhydroxidslurry (Nr. 8 von Tabelle I) sowie 182 g von einer TiO<sub>2</sub>-Slurry (Nr. 6 von Tabelle I) zugegeben.

Die fertige Pigmentdispersion hatte folgende Eigenschaften:

5	Feststoffgehalt	50,3%
	pH-Wert	8,5
	Brookfield-Viskosität:	
	Spindel 5, Raumtemp. 50 Upm	2900 mPa·s
	Spindel 5, Raumtemp. 100 Upm	2300 mPa·s
10	Zetapotential	+ 34,8 mV

#### Beispiel 8

In 828 g Wasser wurden 27 g einer 40%igen Poly-(Diallyldimethylammoniumchlorid)-Lösung sowie 20 g Polyaluminiumchlorid vorgelegt und anschließend 1500 g Kaolin (Nr. 1 von Tabelle I) eingetragen sowie 30 min dispergiert.

Die fertige Pigmentdispersion hatte folgende Eigenschaften:

	Feststoffgehalt	57,8%
20	pH-Wert	5,9
	Brookfield-Viskosität:	
	Spindel 5, Raumtemp. 50 Upm	3100 mPa·s
	Spindel 5, Raumtemp. 100 Upm	2760 mPa·s
25	Zetapotential	+ 36,5 mV

#### Beispiel 9

#### Herstellung kationischer Streichfarben

30 Mit den Pigmentdispersionen und Pigmentmischungen nach den Beispielen 2, 3, 4, 5, 6, 7 und 8 wurden Streichfarben hergestellt, deren Zusammensetzung im Vergleich zu einer herkömmlichen Inkjet-/Standardrezeptur in Tabelle II angegeben ist.

35

40

45

50

55

60

65



Tabelle II

	1	2	3	4	5	6	7	Vergleichs- rezeptur	
CaCO <sub>3</sub> -Disp. (Beisp.2)	100								5
Kaolin-Disp. (Beisp.3)		100							10
Pigmentmischung (Beisp.4)			100						15
Pigmentmischung (Beisp.6)				100					
Pigmentmischung (Beisp.5)					100				
Pigmentmischung (Beisp.7)							100		20
Pigmentmischung (Beisp.8)						100			
Amorphe Kieselsäure								80	
Pyrogene Kieselsäure								20	
Kationisches Polymer								0,5	25
Kationische Stärke	10	10	4	10	18	4	4		
Polivinylalkohol	8	8		4	4	1	1	30	
Kat. Kunststoffbinder			10			10	10		30
Naßverfestiger	1,6	1,6	2,0	1,0	0,8	1,5	1,5	2,0	
									35
<u>Meßergebnisse:</u>									
Feststoffgehalt %	55,3	50,9	43,8	41,4	33,0	56,3	47,0	14,9	40
pH-Wert	8,1	6,9	8,5	8,2	7,1	6,8	12,0	6,8	
Brookf.-Visk. 50 Upm mPa.s	1800	3560	480	170	440	3480	2480	1040	
Brookf.-Visk. 100 Upm mPa.s	1650	2240	420	165	410	2130	1550	570	45

## Anwendungsbeispiel

Die Streichfarben nach Beispiel 9 wurden mit einer Streichmaschinengeschwindigkeit von 600 m/min im Blade-Verfahren bei einem Auftragsgewicht von 7 bis 11 g/m<sup>2</sup> auf Streichrohpapier aufgestrichen, während mit der Vergleichsrezeptur nur ein Auftragsgewicht von etwa 3 bis 4 g/m<sup>2</sup> erreicht wurde. Höhere Auftragsgewichte konnten mit der Vergleichsrezeptur nur bei erheblich niedrigeren Streichmaschinengeschwindigkeiten erzielt werden. Wurde der Feststoffgehalt der Vergleichsrezeptur auf 25% erhöht, so konnte keine fehlerfreie Strich- 55  
oberfläche erhalten werden. Bei Erniedrigung des Bindemittelanteils der Vergleichsrezeptur auf 15% war keine ausreichende Pigmenthaftung mehr gegeben.

Die gestrichenen Papiere wurden auf verschiedenen handelsüblichen Ink-Jet-Druckern im Vergleich zu den von den Drucker-Herstellern empfohlenen Markenpapieren getestet, wobei ausgezeichnete Druckschärfen, hohe Absorptionsgeschwindigkeiten, hohe optische Dichten und eine gute Wasserbeständigkeit erzielt wurden. 60

## Patentansprüche

1. Kationisch eingestellte Streichfarbe für Tintenstrahlpapier, enthaltend in wäßriger Dispersion mindestens ein Pigment, mindestens ein Bindemittel und gegebenenfalls mindestens ein Dispergiermittel, gekennzeich- 65  
net durch die Kombination folgender Merkmale:

a) der Feststoffgehalt der Streichfarbe beträgt etwa 20 bis 70 Gew.-%, ihre Viskosität etwa 100 bis 4000

- b) das anorganische oder organische Pigment oder Pigmentgemisch hat  
 b1) eine kationische Grenzflächenladung (Zetapotential) von etwa +1 bis +70 mV;  
 b2) seine mittlere Teilchengröße beträgt etwa 0,1 bis 6 µm;  
 b3) seine spezifische Oberfläche (gemessen nach der BET-Methode an einem wasserfreien Pulver)  
 beträgt etwa 10 bis 600 m<sup>2</sup>/g;  
 b4) der Porendurchmesser liegt zwischen etwa 0,7 und 13 nm und das Porenvolumen zwischen  
 etwa 0,1 und 0,9 ml/g;
- c) die Streichfarbe enthält ein Gemisch aus einem kationischen und/oder kationisierten Bindemittel  
 und/oder einem nichtionogenen Bindemittel in einer Menge von etwa 10 bis 30 Gew.-%, bezogen auf  
 das Pigment;
- d) die Streichfarbe enthält weitere kationische bzw. kationisierte Additive mit einem Substitutionsgrad  
 von etwa 0,02 bis 0,2 und einer Viskosität von etwa 200 bis 500 mPa·s (1%ige Lösung), oder Vernetzer;
2. Streichfarbe nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie mehrwertige anorganische Kationen zur  
 Unterstützung der Dispergierung und zur Lackbildung der Tinten enthält.
3. Streichfarbe nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß ihr Feststoffgehalt etwa 25 bis  
 50 Gew.-% beträgt.
4. Streichfarbe nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß ihre Viskosität etwa 500 bis  
 2500 mPa·s beträgt.
5. Streichfarbe nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß ihr pH-Wert etwa 5 bis 8  
 beträgt.
6. Streichfarbe nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Ausgangspigment  
 gefällte und natürliche Calciumcarbonate, gefällte oder pyrogene Kieselsäure (als Zusatzpigment), Kaolin,  
 calcinierter Kaolin, Talkum, Titanoxid, Zinkoxid, Satinweiß, Magnesiumsilicat bzw. hydrothermal herge-  
 stellte Silicate, organische Pigmente, wie kondensierte Melamin-Formaldehydharze bzw. deren Gemische  
 darstellt.
7. Streichfarbe nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß das anorganische Pigment  
 ein Zetapotential von etwa +1 bis +70 mV hat.
8. Streichfarbe nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die mittlere Teilchengröße  
 des Pigments etwa 0,1 bis 6 µm beträgt.
9. Streichfarbe nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die spezifische Oberfläche  
 des Pigments etwa 7 bis 300 m<sup>2</sup>/g beträgt.
10. Streichfarbe nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß das Pigment einen  
 Porendurchmesser von etwa 6 nm und ein Porenvolumen von etwa 0,55 ml/g aufweist.
11. Streichfarbe nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß das kationische oder  
 kationisierte Bindemittel aus der Gruppe der Styrol-Butadien- oder Styrol-Acrylat-Copolymere mit funk-  
 tionellen kationischen Gruppen und/oder der kationischen Polyvinylacetate, kationischen Polyvinylalkohole  
 bzw. deren Copolymere; sowie aus der Gruppe der abgebauten und nativen Guars, Stärken, Methylcellu-  
 losen, Hydroxymethylcellulosen, Carboxymethylcellulosen, Alginate, Proteine und Polyvinylalkohole ausge-  
 wählt ist.
12. Streichfarbe nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß sie mindestens ein  
 kationisches und/oder nicht-ionogenes Dispergiermittel enthält, wobei in Abhängigkeit vom Zetapotential  
 des Ausgangspigments das kationische Dispergiermittel in einer solchen Menge vorhanden ist, daß das  
 Zetapotential des Pigments in den Bereich von etwa +1 bis etwa +70 mV angehoben wird.
13. Streichfarbe nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß das kationische Dispergiermittel eine  
 monomere oder polymere quaternäre Ammoniumverbindung oder Dicyandiamid darstellt.
14. Streichfarbe nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß das kationische Dispergiermittel ein  
 Poly-(Diallyldimethylammoniumchlorid) oder ein Poly-(3,5-Methylenpiperidiniumchlorid) darstellt, wobei  
 die Stickstoffatome gegebenenfalls durch niedere Alkylgruppen substituiert sind.
15. Streichfarbe nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß das kationische Dispergiermittel ein  
 niedrigmolekulares Polyethylenimin, einen kationischen Polyvinylalkohol, kationische Carboxymethylcellu-  
 lose und/oder kationischen Guar darstellt.
16. Streichfarbe nach einem der Ansprüche 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß sie mindestens ein  
 wasserlösliches Salz oder Polysalz mindestens eines mehrwertigen Metalls aus der Gruppe Mg, Ca, Al, Ti,  
 Cr, Zn und Sn enthält.
17. Streichfarbe nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, daß das Polysalz Polyaluminiumchlorid dar-  
 stellt.
18. Streichfarbe nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, daß das Anion des wasserlöslichen Salzes oder  
 Polysalzes aus der Gruppe Chlorid, Sulfat, Nitrat und Acetat ausgewählt ist.
19. Streichfarbe nach einem der Ansprüche 1 bis 18, dadurch gekennzeichnet, daß sie ein Wasserretentions-  
 mittel aus der Gruppe der Galaktomannane, Guar, Polyvinylalkohol, Polyvinylpyrrolidon und kationische  
 Stärke enthält.
20. Streichfarbe nach einem der Ansprüche 1 bis 19, dadurch gekennzeichnet, daß sie ein Hydrophobie-  
 rungsmittel, z. B. hydrophobe Stärke, oder ein Leimungsmittel auf Basis von Diketen enthält.
21. Verfahren zur Herstellung einer Streichfarbe nach einem der Ansprüche 1 bis 20, dadurch gekennzeich-  
 net, daß man zunächst unter Verwendung eines Dispergiermittels oder Dispergiermittelgemisches (insbe-  
 sondere wie in einem der Ansprüche 11 bis 14 definiert) eine wäßrige Dispersion des Pigments herstellt,  
 wobei man bei Verwendung eines Ausgangspigments mit einem Zetapotential von < +1 mV ein kationi-  
 sches Dispergiermittel in einer solchen Menge zusetzt, daß das Zetapotential auf +1 bis +70 mV angeho-

ben wird, worauf man das Gemisch aus kationischem und nichtionogenem Bindemittel und gegebenenfalls das wasserlösliche Salz oder Polysalz eines mehrwertigen Metalls (wie in einem der Ansprüche 15 bis 17 definiert) zusetzt.

22. Verfahren nach Anspruch 21, dadurch gekennzeichnet, daß man anschließend das Wasserretentionsmittel und/oder das Hydrophobierungsmittel zusetzt.

23. Tintenstrahlpapier, dadurch gekennzeichnet, daß es mit einer Streichfarbe nach einem der Ansprüche 1 bis 22 beschichtet ist.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

- Leerseite -

Federal Republic of Germany

German Patent Office

Patent Disclosure Document

DE 195 34 327 A1

File no.: 195 34 327.1

Filing date: 9/15/95

Disclosure date: 2/22/96

Int. Cl.<sup>4</sup>:       B 41 M 5/00  
                  D 21 H 19/38  
                  D 21 H 19/58  
                  D 21 H 21/10  
                  D 21 H 17/37  
                  D 21 H 17/36  
                  D 21 H 17/24  
                  C 09 D 17/00  
                  C 09 D 201/02

// C09C 1/00, C09D 125/10, 125/14, 131/04, 129/04, 105/00,  
101/26, 105/04, 189/00, 7/02, B01F 17/52, 17/18, C09D 7/14

Application disclosed with the consent of the applicant pursuant  
to § 31 section 2 number 1 of the Patent Law

Applicant: MD Papier GmbH, 85221 Dachau GE

Representative: Splanemann Reitzner Baronetzky, 80331 Munich

Inventors: Koch, Hans-Guenther, 85221, Dachau, GE; Halbwirth,  
walter, 85221 Dachau, GE

Search request has been submitted pursuant to § 43, section 1  
paragraph 1 of the Patent Law

Coating for inkjet paper

A cationically adjusted coating for inkjet paper is  
described which contains in aqueous dispersion at least one

inorganic pigment, at least one binder and optionally at least one dispersant and which is characterized by the combination of the following features:

a) The solid content of the coating is roughly 20 to 70 % by weight, its viscosity is roughly 100 to 4000 MPa . s and its pH is roughly 5 to 12;

b) the inorganic or organic pigment or pigment mixture has

b1) a cationic interfacial charge (zeta potential) from roughly + 1 to + 70 mV;

b2) its average particle size is roughly 0.1 to 6 microns;

b3) its specific surface (measured using the BET method on an anhydrous powder) is roughly 7 to 600 m<sup>2</sup>/g;

b4) the pore diameter is between roughly 0.7 and 13 nm and the pore volume is between roughly 0.1 and 0.9 ml/g,

c) the coating contains a mixture of a cationic and/or a cationized binder and/or a nonionogenic binder in an amount from roughly 10 to 30% by weight relative to the pigment;

d) the coating contains other cationic or cationized additives with a degree of substitution from roughly 0.02 to 0.2 and a viscosity from roughly 200 to 500 MPa . s (1% solution) or cross-linking agent.

The following information has been taken from the documents filed by the applicant

## Coating for Inkjet Papers

The invention relates to a coating for inkjet papers, a process for producing the coating, and an inkjet paper coated with this coating.

In inkjet printing droplets of a recording liquid (ink) are applied to the recording medium, usually paper.

Conventional inks are for the most part aqueous solutions which are mixed with functional additives. As the dyes mainly azo dyes are used, with a water solubility which can be specifically adjusted by the incorporation of hydrophilic side chains.

High demands are imposed on inkjet inks: formulations should be neither abrasive nor corrosive. The print spots produced should be lightfast, chemical-resistant and as water-resistant as possible. The most frequently used drop-on-demand process is based on the principle of forming ink drops at the nozzle outlet by increasing the volume in the ink reservoir using sound waves or primarily by producing gas bubbles, and accelerating them at very high speed onto the recording medium. The following demands in particular are imposed on them.

1. controlled ink acceptance and absorption to form circular spots of ink with smooth peripheral lines;

2. high absorption rate relative to ink drops with good chromatographic effect of separation of ink and water;

3. low penetration depth of the dyes for forming high optical density and low show-through or penetration of the spots of ink;

4. high affinity between the color and print medium;

5. color fidelity of all dyes used;

6. high whiteness to achieve good contrast to the pixels;

7. high resistance to yellowing and fading of colors;

8. high resistance to aqueous or alcohol solutions.

These requirements can only be met in part with a "normal paper" sized on the surface, for which reason special inkjet printing papers have already been developed. They consist of a raw paper carrier on which a surface sizing layer has been applied to both sides. In other cases a pigmented coating is applied to the top to be able to image fine raster points more clearly.

The pigment layer contains highly adsorptive pigments, almost exclusively precipitated or pyrogenic silicic acids and silicates with specific surfaces from roughly 50 to 700 m<sup>2</sup>/g being used which are designed to cause prompt ink absorption. These silicic acids and silicates with high specific surfaces however have the following disadvantages:

- high binder requirement;

- low solid content after dispersion and thus lower processing speeds on coating machines with simultaneously high demand for drying energy;



- due to low color-fixing action of the anionic formulations addition of expensive auxiliary agents in to some extent large amounts is necessary;

- high price (roughly 20-40 times higher than normal coating pigments) due to expensive synthetic production processes;

- in coating production difficult handling due to intensive tendency towards formation of dust.

The necessary large amount of binder blocks some of the large specific pigment surface, increasing the costs of the formulation even more.

Usually polyvinyl alcohols are used as the binders in the pigmented coatings. A high proportion of binder is necessary not only for binding in the extremely fine pigment particles, but also to limit diffusion of the inks within the pigment coating. In this way the viscosity of the coating is greatly increased in addition to reducing the effective pigment surface. By adding cationic monomer or polymer substances, such as for example polyethylenenim or poly(diallyldimethyl ammonium chloride) (Polydadmac) in an amount from roughly 0.5 to 10%, fixing and solidification of the ink are supported and also the color density is benefitted.

Reference is made to the following publications on the pertinent prior art:

DE-A-41 16 595 discloses a recording material for the inkjet recording process consisting of a medium and an ink absorption layer containing a water-soluble binder and pigments located thereon. The ink absorption layer contains as the binder a

polyvinyl alcohol, a cationic polymer which does not contain cross-linking groups and an amorphous silicic acid with a specific surface from 200 to 400 m<sup>2</sup>/g and a particle size from 2 to 12 microns. The amorphous silicic acid has an anionic interfacial charge and due to the high specific surfaces requires use of high binder proportions. When the proportion of binder is reduced the pigment no longer adheres to the paper surface. In addition, only coating machine speeds of roughly 100 m/min can be achieved.

DE-B-34 33 528 discloses a recording material for inkjet printing; on its carrier at least in the surface area there is applied a water-soluble salt of a metal with an ionic valency from 2 to 4 and a cationic organic material, selected from alkyl amine salts, quaternary ammonium salts, polyamines and basic latices from the group of polyamine latices and alkylammonium latices. The surface area of the carrier moreover contains a binder and a pigment, especially calcium carbonate, magnesium carbonate, barium sulfate, and titanium white. As additional pigment silicon dioxide powder is used in the coating. There is no information on the properties of the pigment mixture. Furthermore the salts of the multivalent metals are applied only after application and drying of the pigmented coatings.

EP-A-0 379 964 discloses a recording sheet for inkjet recorders in which an ink-absorbing layer which contains a mixture of an ultrafine silicon dioxide and a cationic resin is applied to a medium. The coating has a comparatively low solid content, around roughly 8 to 16%, since to bind in the amorphous

silicic acid a high proportion of binder (polyvinyl alcohol) must be used which increases viscosity and at the same time reduces the specific surface. The amorphous silicic acid is generally produced using a complicated process and is therefore relatively expensive.

The object of the invention is to make available a coating for inkjet paper which in spite of high pigment concentration has a relatively low viscosity so that a coat which covers efficiently can be easily applied by process engineering. In this coat the inkjet droplets will furthermore be absorbed quickly and at a low penetration depth or a good chromatographic separation of the dye and water will be ensured so that after a short drying time circular spots of ink with high density and smooth peripheral lines are obtained. The coat should furthermore have high whiteness in order to form good contrast to the spots of ink. In addition, it should act against yellowing and discoloration of the colors and be resistant to aqueous and alcohol media.

Using this coating, coated papers will be obtained which in the coat layer

- have high microcapillarity with defined pore radii and thus yield a good chromatographic effect with high absorption capacity;

- have a cationic interfacial charge which causes high adsorption capacity with simultaneous fixing of the anionic dyes;

- cause a reduction of ink solubility.

These requirements are met by using certain pigments and pigment mixtures with low proportions of binders, high solid contents and cationic adjustment of the entire coating.

The subject matter of the invention is thus a cationically adjusted coating for inkjet papers which contains at least one pigment, at least one binder, and a cationic dispersant system. This coating is characterized by the combination of the following features.

a) The solid content of the coating is roughly 20 to 70 % by weight, its viscosity is roughly 100 to 4000 MPa . s and its pH is roughly 5 to 12;

b) the inorganic or organic pigment or pigment mixture has

b1) a cationic interfacial charge (zeta potential) from roughly + 1 to + 70 mV;

b2) its average particle size is roughly 0.1 to 6 microns;

b3) its specific surface (measured using the BET method on an anhydrous powder) is roughly 7 to 600 m<sup>2</sup>/g;

b4) the pore diameter is between roughly 0.7 and 13 nm and the pore volume is between roughly 0.1 and 0.9 ml/g,

c) the coating contains a mixture of a cationic and/or a cationized binder and/or a nonionogenic binder in an amount from roughly 10 to 30% by weight relative to the pigment;

d) the coating contains other cationic or cationized additives with a degree of substitution from roughly 0.02 to 0.2 and a viscosity from roughly 200 to 500 MPa . s (1% solution) or cross-linking agent.

For example, starch or galactomannans can be used as the cationic or cationized additive. The degree of substitution corresponds to the proportion of quaternary ammonium compounds added to the OH groups of these substances.

It depends on the aforementioned feature combination since this object cannot be achieved with only some of these features.

Preferably the coating contains moreover multivalent inorganic cations for supporting the dispersion and for ink varnish formation.

Dispersants or dispersant systems, binders or binder systems and other additives must be matched, with respect to the cationic charge density, the molecular weight and added amounts, to the pigments or pigment mixtures used in order to achieve high solid contents at low viscosity which in turn ensure a high quality surface (cationic interface) of the coating layer with microporosity.

The indicated solid content includes pigments and other solid additives.

The viscosity of the coating is determined using a Brookfield viscosimeter model RVT from Brookfield Engineering Laboratories, Inc. At standard speeds of 50 rpm and 100 rpm a velocity gradient of roughly 61/s and 122/s is applied.

The pH is determined either on the pigment dispersion or on the completed coating with a pH electrode.

The zeta potential is determined by microelectrophoresis of a 0.5% pigment dispersion using a "Mobility Meter Mark 1" from Paper Chemistry Laboratory. Mobility was measured by visual

observation of particle motion with a microscope. Mobility can be read digitally. The zeta potential (ZP) can be computed from the measured mobility.

The average particle size was determined using the "Zellcheming" instruction V-27-2-82 (Sedigraph method).

The specific surface is determined using the BET method (nitrogen single point method as per DIN 66 132) on dry pigment powder.

The pore diameter is determined using mercury porosimetry and the pore volume by means of the Coulter counter method.

The coating as claimed in the invention preferably has a solid content from roughly 25 to 60% by weight, a viscosity from roughly 500 to 4000 mPa . s, and a pH from roughly 5 to 9.5.

Preferred initial pigments for the coating as claimed in the invention are for example precipitated and natural calcium carbonates, precipitated or pyrogenic silicic acid (as added pigment), kaolin, calcined kaolin, talc, titanium dioxide, zinc oxide, satin white, aluminum oxide, aluminum hydroxide, aluminum hydrosilicate, magnesium silicate or hydrothermally produced silicates, organic pigments, for example condensed melamine formaldehyde resins or mixtures thereof.

Pigment mixtures with high specific surfaces and the corresponding porosity can be produced by combination of these pigments.

Preferably the pigment has a zeta potential from roughly + 20 to + 55 mV, an average particle size of roughly 0.3 to 3 microns, and a specific surface from roughly 7 to 300 m<sup>2</sup>/g.

Preferably the pigments have a pore diameter of roughly 6 nm and a pore volume of roughly 0.55 ml/g.

In production of a cationic coating as claimed in the invention, in the first step the anionic pigments or a cationic pigment are dispersed with a cationic dispersant or cationic dispersant system or a protective colloid.

The amount of dispersant depends on the type of pigment, the specific surface, the polarity, the particle size and shape, the solid content, the pH value and afterwards whether or how much of one such agent may have been added by the pigment manufacturer. The amount of dispersant necessary for the minimum viscosity is obtained by plotting viscosity against dispersant additive.

Preferably the coating as claimed in the invention contains at least one cationic and/or non-ionogenic dispersant, when the initial pigment has a zeta potential of  $< +1$  mV, the cationic dispersant being present in an amount such that the zeta potential of the pigment is raised into the range from roughly  $+1$  to roughly 60 mV. The cationic dispersant can be a monomer or polymer quaternary ammonium compound or dicyandiamide. In particular the cationic dispersant can be a poly-(diallyldimethyl ammonium chloride) or a poly-(3,5-methylene piperidinium chloride) and a cationic polyvinyl alcohol (PVA).

According to one especially preferred embodiment the coating as claimed in the invention contains at least one water soluble salt or polysalt of at least one polyvalent metal from the group Mg, Ca, Al, Ti, Cr, Zn and Sn, as the polysalt preferably polyaluminum chloride being used. The anion of the water

soluble salt or polysalt is chosen preferably from the group chloride, sulfate, nitrate and acetate.

Surprisingly it was found that these salts, especially polyaluminum chloride, very significantly improve cationic dispersion with certain cationic organic dispersants, mainly in the neutral to weakly acid range, by which higher solid contents can be achieved with low viscosity.

By adding salts of polyvalent metals, intensified precipitation of the mostly anionic azo dyes of inks takes place so that the running of these dyes is still further limited. In contrast to DE-B-34 33 528 the salts of the polyvalent metals are not applied to the already dried coat, but are contained in the coating. This eliminates an additional step.

As the binders preferably synthetic binders are used, such as styrene-butadiene or styrene-acrylate copolymers with functional cationic groups and/or cationic polyvinyl acetates, cationic polyvinyl alcohols or their copolymers.

Furthermore the binder can be selected from the group of decomposed and native guar, starches, methyl celluloses, hydroxymethyl celluloses, carboxymethyl celluloses, alginates, proteins and polyvinyl alcohols and are present in cationic form. Proteins are especially suited for the weakly acid range since they have a cationic charge a priori due to their amphoteric nature.

The coating as claimed in the invention can furthermore contain a water retention agent from the group of nonionogenic or cationic galactomannans, guar, polyvinyl alcohol, polyvinyl



pyrrolidone and starches or a hydrophobing agents, for example hydrophobic starch or a sizing agent based on diketene.

The subject matter of the invention is furthermore a process for producing a coating which is characterized in that first of all, using a dispersant or dispersant mixture (as is defined above) an aqueous dispersion of the inorganic pigment is produced, in which using an initial pigment with a zeta potential of  $< + 1$  mV a cationic dispersant is added in an amount such that the zeta potential is raised to  $+ 1$  to 60 mV, whereupon the mixture of cationic and anionic binder and optionally the water-soluble salt or polysalt of a multivalent metal (as was defined above) is added. Then the water retention agent, the hydrophobing agent and a cross-linking agent can be added.

In the production of the coating care must be taken that the pH must be adjusted according to the pigments used. Thus for example Ca carbonate or satin white-containing coatings must be produced in the alkali pH range since these pigments are soluble in the acid pH range. In pigments such as kaolin, aluminum hydroxide, talc, etc., coatings with high solid content in the acid pH range with special features can be produced.

The coating as claimed in the invention is produced preferably by the pigment dispersion as claimed in the invention being placed in a suitable mixing apparatus which adds the dilution water necessary for the desired final solid content of the coating and at high mixing intensity adds the natural binder dissolved optionally in a separate step and/or then the synthetic binder. After the binder is worked in, if necessary the

thickener and the water retention agent and then the other auxiliary agents such as lubricants and if necessary optical brighteners and at the end the wet consolidation agents are added. The indicated sequence has proven especially important for producing an agglomerate-free, easily processable coating.

The coating as claimed in the invention has good adhesion to the normally negatively charged paper fiber.

The subject matter of the invention is ultimately an inkjet paper which is characterized in that it is coated with a coating as is defined above.

The papers produced for the inkjet process should moreover have good printability in other printing processes as well, especially in offset printing. Examples are therefore matched mainly to these printing processes.

The invention is explained by the following examples. This information given below regarding coating formulations relates to 100 parts by weight of pigment.

#### Example 1

As the initial pigments the cationic and anionic dry pigments or cationic dispersions (slurries) given in the following Table I are used. The indicated zeta potentials were determined in 0.5% aqueous dispersions.

Table I

Column 1 - pigment group; column 2 - zeta potential; col. 3 - particle size (mittlere = average); col. 4 - RET surface; 5 - pore volume; 6 - pore diameter

Column 1

1. Coating kaolin, untreated
  2.  $\text{CoCO}_3$  with beater additive (1)
  3. Quaternized ground  $\text{CaCO}_3$  (2)
  4. Calcium silicate hydrate (3)
  5.  $\text{TiO}_2$  (doped with Si) (4)
  6.  $\text{TiO}_2$  (doped with Al) (5)
  7. Al hydroxide 1 (6)
  8. Al hydroxide 2 (7)
  9. Talc (8)
  10. Precipitated silicic acid
  11. Pyrogenic silicic acid
- (1) Coating kaolin of ECC International, St. Austell, England  
 (2) Quaternized with polyacrylate, commercial product "Hydrocarb" from Omya  
 (3) Quaternized with acrylic acid ester, commercial product Hydrocarb from Omya  
 (4) Commercial product "Circolit" from Cirkel Kalkseinsandsteinwerke, Duisburg  
 (5) Commercial product Bayertitan from Bayer, Leverkusen  
 (6) Commercial product Bayertitan from Bayer, Leverkusen  
 (7) Experimental product Martifan from Martinswerk, Bergheim  
 (8) Experimental product Martifan from Martinswerk, Bergheim  
 (9) Commercial product "Finntalc" from Finn Minerals, Helsinki

Pigmentgruppe	Zetapotential (mV)	Teilchengröße		RET- Oberfl. (m <sup>2</sup> /g)	Poren- volumen (ml/g)	Poren- durch- messer (nm)
		0-2 $\mu\text{m}$ ( $\mu$ )	$\mu\text{m}$ (mittlere)			
1. Streichkaolin, unbehandelt	-23	80		12	0,25	1
2. $\text{CaCO}_3$ , mit Mahlhilfsmittel (1)	-28	90		8,5	0,15	0,7
3. quaternisiertes, gemahltes $\text{CaCO}_3$ , (2)	+32	80		7,5	0,15	0,7
4. Calciumsilicat-Hydrat (3)	-26		1,0	35	0,85	9
5. $\text{TiO}_2$ (mit Si dotiert) (4)	-12		0,3	9,5	-	-
6. $\text{TiO}_2$ (mit Al dotiert) (5)	+8		0,3	10,5	-	-
7. Al-Hydroxid 1 (6)	-11		0,5	14	-	-
8. Al-Hydroxid 2 (7)	+15		0,1-0,3	120	-	-
9. Talkum (8)	-19	70		12,5	0,15	0,8
10. gefällte Kieselsäure	-28		0,1-0,3	300	0,8	13
11. pyrogene Kieselsäure	-32		0,05-0,2	600	0,4	2,4

(1) Streichkaolin der ECC International St. Austell, England

(2) mit Polyacrylat quaternisiert, Handelsprodukt "Hydrocarb" der Firma Omya

(3) mit Acrylsäureester quaternisiert, Handelsprodukt Hydrocarb der Firma Omya

(4) Handelsprodukt "Circolit" der Firma Cirkel Kalkseinsandsteinwerke, Duisburg

(5) Handelsprodukt Bayertitan der Firma Bayer, Leverkusen

(6) Handelsprodukt Bayertitan der Firma Bayer, Leverkusen

(7) Versuchsprodukt Martifan der Firma Martinswerk, Bergheim

(8) Versuchsprodukt Martifan der Firma Martinswerk, Bergheim

(9) Handelsprodukt "Finntalc" der Firma Finn Minerals, Helsinki

## Example 2

A cationic pigment dispersion of the components given below:

Water for 70% dispersion	420 g
15% cationized PVA solution as protective colloid	248 g
natural calcium carbonate (90% < 2 microns) as pigment (No. 2 from Table 1)	1500 g
40% solution of poly-(diallyldimethyl ammonium chloride as the dispersant	17 g
was produced as follows:	

The calcium carbonate was added to water and the protective colloid solution and thoroughly mixed. Afterwards the dispersant solution was added and dispersed for 30 minutes.

The pigment dispersion had the following properties:

Solid content	69.9%
pH value	7.4
Brookfield viscosity:	
Spindle 5, room temperature, 50 rpm	3800 mPa . s
Spindle 5, room temperature, 100 rpm	3180 Mpa . s
Zeta potential	+ 19 mV

## Example 3

1500 g of kaolin (no. 1 from Table I) were mixed with 693 g of water. Then 18 g of a 15% cationized polyvinyl alcohol solution were added and cationized with 20 g of a 40% poly-(diallyldimethyl ammonium chloride) solution.

The pigment dispersion had the following properties:

Solid content	61.2%
pH value	5.8
Brookfield viscosity:	
Spindle 5, room temperature, 50 rpm	2850 mPa . s
Spindle 5, room temperature, 100 rpm	2100 mPa . s
Zeta potential	+ 38.5 mV

#### Example 4

1125 calcium carbonate (no. 2 from Table I) and 375 g calcium silicate hydrate (no. 4 from Table I) were mixed with 1378 g of water. Then 540 g of a 10% polyvinyl pyrrolidone solution were added and cationized with 18 g of a 40% poly-(diallyldimethyl ammonium chloride) solution.

The pigment dispersion had the following properties:

Solid content	45.1%
pH value	7.8
Brookfield viscosity:	
Spindle 5, room temperature, 50 rpm	980 mPa . s
Spindle 5, room temperature, 100 rpm	760 mPa . s
Zeta potential	+ 3.0 mV

#### Example 5

303 g of pyrogenic silicic acid (no. 11 from Table I) were mixed with 1360 g of water. Then 6 g of a 40% poly-(diallyldimethyl ammonium chloride) solution were added and dispersed. Then 794 g of a cationic carbonate slurry (no. 3 from Table I) were added.

The pigment dispersion had the following properties:

Solid content	34.7%
pH value	7.9
Brookfield viscosity:	
Spindle 5, room temperature, 50 rpm	2880 mPa . s
Spindle 5, room temperature, 100 rpm	1640 mPa . s
Zeta potential	+ 11.8 mV

#### Example 6

168 g precipitated silicic acid (no. 10 from Table I) were mixed with 725 g of water. Then 8 g of a 40% poly-(diallyldimethyl ammonium chloride) solution were added and dispersed. Then 977 g of a cationic carbonate slurry (no. 3 from Table I) were added.

The pigment dispersion had the following properties:

Solid content	45.5%
pH value	7.2
Brookfield viscosity:	
Spindle 5, room temperature, 50 rpm	5600 mPa . s
Spindle 5, room temperature, 100 rpm	3080 mPa . s
Zeta potential	+ 25.9 mV

#### Example 7

890 g of kaolin (no. 1 from Table I) were mixed with 405 g of water, then 9.6 g of a 15% cationized polyvinyl alcohol solution were added and cationized with 10.7 g of a 40% poly-(diallyldimethyl ammonium chloride) solution.

Then 500 g of a 20% washed aluminum hydroxide slurry (no. 8 from Table I) and 182 g of a  $\text{TiO}_2$  slurry (no. 6 from Table I) were added.

The finished pigment dispersion had the following properties:

Solid content	50.3%
pH value	8.5
Brookfield viscosity:	
Spindle 5, room temperature, 50 rpm	2900 mPa . s
Spindle 5, room temperature, 100 rpm	2300 mPa . s
Zeta potential	+ 34.8 mV

#### Example 8

27 g of a 40% poly-(diallyldimethyl ammonium chloride) solution and 20 g of polyaluminum chloride were placed in 828 g of water and then 1500 g of kaolin (no. 1 from Table I) added and dispersed for 30 minutes.

The finished pigment dispersion had the following properties:

Solid content	57.8%
pH value	5.9
Brookfield viscosity:	
Spindle 5, room temperature, 50 rpm	3100 mPa . s
Spindle 5, room temperature, 100 rpm	2760 mPa . s
Zeta potential	+ 36.5 mV

## Example 8

## Producing cationic coatings

Using the pigment dispersions and pigment mixtures as per examples 2, 3, 4, 5, 6, 7 and 8, coatings were produced with a composition compared to a conventional inkjet/standard formulation which is given in Table II.

Table II

last column - comparison formulation

Column 1

CaCO<sub>3</sub> disp. (example 2)

Kaolin disp. (example 3)

Pigment mixture (example 4)

Pigment mixture (example 6)

Pigment mixture (example 5)

Pigment mixture (example 7)

Pigment mixture (example 8)

Amorphous silicic acid

Pyrogenic silicic acid

Cationic polymer

Cationic starch

Polyvinyl alcohol

Cat. plastic binder

Wet consolidation agent

### Measurement results

Solid content

pH value

Brookf. visc. 50 rpm

Brookf. visc. 100 rpm

	1	2	3	4	5	6	7	Vergleichs- rezeptur
CaCO <sub>3</sub> -Disp. (Beisp.2)	100							
Kaolin-Disp. (Beisp.3)		100						
Pigmentmischung (Beisp.4)			100					
Pigmentmischung (Beisp.6)				100				
Pigmentmischung (Beisp.5)					100			
Pigmentmischung (Beisp.7)							100	
Pigmentmischung (Beisp.8)						100		
Amorphe Kieselsäure								80
Pyrogene Kieselsäure								20
Kationisches Polymer								0,5
Kationische Stärke	10	10	4	10	18	4	4	
Polivinylalkohol	8	8		4	4	1	1	30
Kat. Kunststoffbinder			10			10	10	
Maßverfestiger	1,6	1,6	2,0	1,0	0,8	1,5	1,5	2,0

### Meßergebnisse:

Feststoffgehalt	g	55,3	50,9	43,8	41,4	33,0	56,3	47,0	14,9
pH-Wert		8,1	6,9	8,5	8,2	7,1	6,8	12,0	6,8
Brookf.-Visk. 50 Dpa	mPa.s	1800	3560	480	170	440	3480	2480	1040
Brookf.-Visk. 100 Dpa	mPa.s	1650	2240	420	165	410	2130	1550	570



### Application example

The coatings from example 9 were spread on raw coated paper with a coating machine speed of 600 m/min in a blade process at an application weight of 7 to 11 g/m<sup>2</sup>, while only one application weight of roughly 3 to 4 g/m<sup>2</sup> was achieved with the comparison formulation. Higher application weights could be achieved with the comparison formulation only at much lower coating machine speeds. When the solid content of the comparison formulation was raised to 25%, a faultless coat surface could not be obtained. When the binder proportion of the comparison formulation is reduced to 15%, there was no longer sufficient pigment adhesion.

The coated papers were tested on various commercial inkjet printers compared to the trademarked papers recommended by the printer manufacturer, outstanding print sharpness, high absorption speeds, high optical densities, and good water resistance having been achieved.

## Claims

1. Cationically adjusted coating for inkjet paper, containing in aqueous dispersion at least one pigment, at least one binder and optionally at least one dispersant, characterized by the combination of the following features:

a) The solid content of the coating is roughly 20 to 70 % by weight, its viscosity is roughly 100 to 4000 MPa . s and its pH is roughly 5 to 12;

b) the inorganic or organic pigment or pigment mixture has

b1) a cationic interfacial charge (zeta potential) from roughly + 1 to + 70 mV;

b2) its average particle size is roughly 0.1 to 6 microns;

b3) its specific surface (measured using the BET method on an anhydrous powder) is roughly 7 to 600 m<sup>2</sup>/g;

b4) the pore diameter is between roughly 0.7 and 13 nm and the pore volume is between roughly 0.1 and 0.9 ml/g),

c) the coating contains a mixture of a cationic and/or a cationized binder and/or a nonionogenic binder in an amount from roughly 10 to 30% by weight relative to the pigment;

d) the coating contains other cationic or cationized additives with a degree of substitution from roughly 0.02 to 0.2 and a viscosity from roughly 200 to 500 MPa . s (1% solution) or cross-linking agent.

2. Coating as claimed in claim 1, wherein it contains polyvalent inorganic cations to support dispersion and varnish formation of the inks.

3. Coating as claimed in claim 1 or 2, wherein its solid content is roughly 25 to 50% by weight.

4. Coating as claimed in one of claims 1 to 3, wherein its viscosity is roughly 500 to 2500 mPa . s.

5. Coating as claimed in one of claims 1 to 4, wherein its pH is roughly 5 to 8.

6. Coating as claimed in one of claims 1 to 5, wherein the initial pigment is precipitated and natural calcium carbonates, precipitated or pyrogenic silicic acid (as added pigment), kaolin, calcined kaolin, talc, titanium dioxide, zinc oxide, satin white, magnesium silicate or hydrothermally produced silicates, organic pigments, such as condensed melamine formaldehyde resins or mixtures thereof.

7. Coating as claimed in one of claims 1 to 6, wherein the inorganic pigment has a zeta potential from roughly + 1 to + 70 mV.

8. Coating as claimed in one of claims 1 to 7, wherein the average particle size of the pigment is roughly 0.1 to 6 microns.

9. Coating as claimed in one of claims 1 to 8, wherein the specific surface of the pigment is roughly 7 to 300 m<sup>2</sup>/g.

10. Coating as claimed in one of claims 1 to 9, wherein the pigment has a pore diameter of roughly 6 nm and a pore volume of roughly 0.55 ml/g.

11. Coating as claimed in one of claims 1 to 10, wherein the cationic or cationized binder is selected from the group of styrene-butadiene or styrene-acrylate copolymers with functional cationic groups and/or cationic polyvinyl acetates, cationic

polyvinyl alcohols or their copolymers; and from the group of decomposed and native guar, starches, methyl celluloses, hydroxymethyl celluloses, carboxymethyl celluloses, alginates, proteins and polyvinyl alcohols.

12. Coating as claimed in one of claims 1 to 11, wherein it contains at least one cationic and/or nonionogenic dispersant, depending on the zeta potential of the initial pigment the cationic dispersant being present in an amount such that the zeta potential of the pigment is raised into the range from roughly +1 to +70 mV.

13. Coating as claimed in claim 12, wherein the cationic dispersant is a monomer or polymer quaternary ammonium compound or dicyandiamide.

14. Coating as claimed in claim 13, wherein the cationic dispersant is a poly-(diallyldimethyl ammonium chloride) or a poly-(3,5-methylene piperidinium chloride), the nitrogen atoms being substituted optionally by low alkyl groups.

15. Coating as claimed in claim 12, wherein the cationic dispersant is a low-molecular polyethylenimine, a cationic polyvinyl alcohol, cationic carboxymethyl cellulose, and/or cationic guar.

16. Coating as claimed in one of claims 1 to 15, wherein it contains at least one water soluble salt or polysalt of at least one polyvalent metal from the group Mg, Ca, Al, Ti, Cr, Zn and Sn.

17. Coating as claimed in claim 16, wherein the polysalt is polyaluminum chloride.

18. Coating as claimed in claim 16, wherein the anion of the water soluble salt or polysalt is chosen from the group chloride, sulfate, nitrate and acetate.

19. Coating as claimed in one of claims 1 to 18, wherein it contains a water retention agent from the group of galactomannans, guar, polyvinyl alcohol, polyvinyl pyrrolidone and cationic starch.

20. Coating as claimed in one of claims 1 to 19, wherein it contains a hydrophobing agent, for example hydrophobic starch or a sizing agent based on diketene.

21. Process for producing a coating as claimed in one of claims 1 to 20, wherein first of all, using a dispersant or dispersant mixture (especially as defined in one of claims 11 to 14) an aqueous dispersion of the pigment is produced, using an initial pigment with a zeta potential of  $< +1$  mV a cationic dispersant being added in an amount such that the zeta potential is raised to  $+1$  to  $+70$  mV, whereupon the mixture of cationic and anionic binder and optionally the water-soluble salt or polysalt of a multivalent metal (as defined in one of claims 15 to 17) is added.

22. Process as claimed in claim 21, wherein then the water retention agent and/or the hydrophobing agent is added.

23. Inkjet paper, wherein it is coated with a coating as claimed in one of claims 1 to 22.